Untersuchungen über den Einfluss von Temperatur und Konstitution auf die Geschwindigkeit der Esterverseifung durch Wasserstoffkatalyse.

INAUGURAL-DISSERTATION

zur

Erlangung der philosophischen Doktorwürde

vorgelegt der

Hohen Philosophischen Fakultät

der

Universität Basel

von

FRIEDRICH BÜRKI

aus Beatenberg (Bern)

BASEL

Buchdruckerei Emil Birkhäuser

1918.

Untersuchungen über den Einfluss von Temperatur und Konstitution auf die Geschwindigkeit der Esterverseifung durch Wasserstoffkatalyse.

INAUGURAL-DISSERTATION

zur

Erlangung der philosophischen Doktorwürde

vorgelegt der

Hohen Philosophischen Fakultät

der

Universität Basel

von

FRIEDRICH BÜRKI

aus Beatenberg (Bern)

R. UNIV. BIBLIOTHEEK LEIDEN

BASEL

Buchdruckerei Emil Birkhäuser

1918.

Genehmigt von der mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung der philosophischen Fakultät auf Antrag der Herren Professoren Dr. A. L. Bernoulli und Fr. Fichter.

Laut Beschluss der Fakultäts-Abteilung ist Herrn Bürki gestattet worden, als Dissertation nur die zweite der eingereichten Arbeiten drucken zu lassen, nämlich „Esterverseifung".

Basel, den 8. Juli 1918.

Prof. Dr. A. L. Bernoulli
Dekan.

Sonderabdruck aus Helvetica Chimica Acta, Volumen I, Fasciculus III.

Untersuchungen über den Einfluss von Temperatur und Konstitution auf die Geschwindigkeit der Esterverseifung durch Wasserstoffkatalyse

von

Friedrich Bürki.

(9. VII. 18.)

1. Einleitung.

Über die Geschwindigkeit der Esterverseifung liegen Untersuchungen vor von *Warder* [1]), *Ostwald* [2]), *Trey* [3]), *Reicher* [4]), *Arrhenius* [5]), *Spohr* [6]), *de Hemptinne* [7]) und *Löwenherz* [8]). Die beiden letztgenannten Autoren hatten gefunden, dass diese Geschwindigkeit unter dem katalytischen Einfluss von Basen, also von Hydroxylionen, etwa 1400 mal so gross ist als unter demjenigen von Säuren, also von Wasserstoffionen derselben Äquivalentkonzentration.

Ferner ergibt sich aus den erwähnten Arbeiten, dass bei der Verseifung mit Säuren vor allem die Natur der im Ester enthaltenen Säure von Einfluss ist auf den Zerfall; sowohl *de Hemptinne* wie auch *Löwenherz* beschränkten sich auf die Verseifung mit 0,1 – n. Salzsäure; ersterer arbeitete bei 25°, letzterer bei 40°.

2. Zweck vorliegender Arbeit.

Der Zweck der vorliegenden Untersuchung war

a) den Einfluss verschiedener Mineral-Säuren,
b) den Einfluss verschiedener Konzentrationen ein- und derselben Säure,
c) den Einfluss der Konstitution der den Ester bildenden Carbonsäure,
d) den Einfluss der Temperatur

auf den Esterzerfall genauer als bisher kennen zu lernen.

[1]) B. **14**, 1361 (1881). [2]) J. pr. [2] **23**, 209 (1881) und [2] **28**, 449 (1883). [3]) J. pr. [2] **34**, 353 (1886). [4]) A. **228**, 257 (1885). [5]) Z. ph. Ch. **1**, 110 (1887). [6]) Z. ph. Ch. **2**, 194 (1888). [7]) Z. ph. Ch. **13**, 561 (1894). [8]) Z. ph. Ch. **15**, 389 (1894).

3. Methode.

Als Untersuchungsmethode befolgte ich die von *de Hemptinne*[1]) angegebene, nach welcher auch *Löwenherz*[2]) gearbeitet hat.

4. Die Berechnung der Resultate

wurde, um vergleichbare Zahlen zu erhalten, in gleicher Weise wie bei *de Hemptinne* beschrieben, vorgenommen. So enthält Spalte I der folgenden Tabellen die Zeit t; die Zeiteinheit beträgt 5 Minuten. Spalte II gibt die zersetzten Prozente x der Substanz an und Spalte III den *Brigg*'schen Logarithmus des Bruches $\frac{100}{100-x}$; in Spalte IV finden wir die aus diesen Werten berechnete Reaktionskonstante k, und zwar ist bekanntlich für monomolekulare Reaktionen

$$k = \frac{1}{t} \cdot \text{Log} \frac{a}{a-x} \quad \ldots\ldots\ldots \quad 1)$$

beziehungsweise

$$k = \frac{1}{t_2 - t_1} \cdot \text{Log} \frac{a - x_1}{a - x_2} \quad \ldots\ldots\ldots \quad 2)$$

wenn der Beginn der Untersuchung zur Zeit t_1 entsprechend x_1 % zersetzten Esters erfolgt.

Wie *de Hemptinne* so habe auch ich, um die Rechnung zu vereinfachen, statt der natürlichen, dekadische Logarithmen verwendet.

5. Versuche bei 25°.

A. Äthylacetat, verseift mit Salzsäure.

Es wurden zunächst einige Versuche mit 0,1 – n. Salzsäure unternommen, die den Charakter von Kontrollversuchen trugen und zugleich Aufschluss geben sollten über die Genauigkeit der Methode. Es wurden dazu verschiedene Kolben verwendet, um auch den Einfluss des Glases kennen zu lernen. Es zeigte sich, dass derselbe verschwindend gering war.

0,1 – n. HCl.

Zeit t	x = % zers. Ester	$\text{Log} \frac{100}{100-x}$	$k = \frac{1}{t} \cdot \text{Log} \frac{100}{100-x}$
59	18,34	0,08799	0,001491
114	32,38	0,16992	0,001495
279	61,65	0,41623	0,001491

Mittelwert von k: **0,001492.**

[1]) Z. ph. Ch. **13**, 562 (1894). [2]) Z. ph. Ch. **15**, 389 (1894).

Von *de Hemptinne* wird der Wert

$$k = 0{,}001481$$

angegeben bei einer Fehlergrenze von ± 1 %. Mein Resultat stimmt also mit dem seinigen überein.

Die Resultate von Versuchen in zwei andern Kolben sind:

Zeit t	x	$\text{Log}\frac{100}{100-x}$	$k = \frac{1}{t} \cdot \text{Log}\frac{100}{100-x}$
216	52,16	0,32021	0,001482
290	63,06	0,43250	0,001491

Mittel: k = **0,001487.**

Zeit t	x	$\text{Log}\frac{100}{100-x}$	$k = \frac{1}{t} \cdot \text{Log}\frac{100}{100-x}$
61	18,93	0,09114	0,001492
288	62,98	0,43156	0,001499

Mittel: k = **0,001495.**

Nehme ich das Mittel aus diesen beiden Werten, so erhalte ich

$$k = \mathbf{0{,}001\,491.}$$

Die Differenz zwischen dem niedrigsten Wert (k = 0,001 487) und dem höchsten (k = 0,001 495) beträgt nicht ganz 0,6 %, liegt somit ganz im Bereiche der unvermeidbaren Versuchsfehler.

Um den Einfluss der Säurekonzentration auf die Geschwindigkeit der Saponifikation kennen zu lernen, wurden einige Versuche mit 0,05 – n. und 0,2 – n. Salzsäure unternommen, deren Resultate in folgenden Tabellen niedergelegt sind.

0,05 – n. HCl

t	x	$\text{Log}\frac{100}{100-x}$	k
132	20,28	0,09843	0,000746
185	28,72	0,13906	0,000752

Mittel: k = **0,000749.**

0,2 – n. HCl

t	x	Log $\frac{100}{100-x}$	k
100	52,36	0,32203	0,00322
466	96,88	1,50585	0,00323

Mittel: k = **0,003220.**

Aus diesen Versuchen ergibt sich, dass die Verseifungsgeschwindigkeit des Äthylacetats sehr nahe der Säurekonzentration proportional ist, ganz analog wie *Ostwald* dies auch bei der Verseifung des Methylacetats gefunden hatte[1]).

Der besseren Übersicht halber stelle ich meine Resultate hier nochmals zusammen:

0,05 – n. HCl: k = 0,000749
0,10 – n. » : k = 0,001492
0,20 – n. » : k = 0,003220.

B. Äthylacetat, verseift mit Salpetersäure.

Bei den folgenden Versuchen mit Salpetersäure als Katalysator wurde mit den gleichen Säurekonzentrationen gearbeitet wie bei denjenigen mit Salzsäure.

0,1 – n. HNO_3

t	x	Log $\frac{100}{100-x}$	k
71	22,11	0,10857	0,001529*)
288	64,00	0,44370	0,001541
300	65,61	0,46354	0,001545
360	72,17	0,55549	0,001539

Das arithmetische Mittel, unter Ausschluss des ersten, jedenfalls zu kleinen Wertes*), beträgt

k = **0,001542.**

0,05 – n. HNO_3

t	x	Log $\frac{100}{100-x}$	k
252	34,18	0,18163	0,000721
552	59,78	0,39556	0,000717

Mittelwert: k = **0,000719.**

[1]) J. pr. [2] **28**, 471 (1883).

0,2 – n. HNO_3

t	x	Log $\frac{100}{100-x}$	k
239	78,63	0,67020	0,002804
330	88,13	0,92555	0,002805

Mittelwert: k = **0,002804.**

Die katalytischen Wirkungen der Salzsäure und der Salpetersäure sind somit annähernd gleich; dasselbe trifft bekanntlich zu für die Geschwindigkeit, mit der sie Rohrzucker invertieren, sowie für ihre Äquivalentleitfähigkeiten. (Siehe *Kohlrausch* und *Holborn:* Das Leitvermögen der Elektrolyte.)

C. Äthylacetat, verseift mit Schwefelsäure.

Die Titrationen wurden ausgeführt ganz wie bei den vorigen Versuchen; das ausfallende Baryumsulfat beeinflusste die Genauigkeit der Titration nicht; nur wurde etwas mehr Indikator verwendet.

0,1 – n. H_2SO_4

t	x	Log $\frac{100}{100-x}$	k
60	12,94	0,06015	0,001003
69	15,09	0,07104	0,001021
282	48,13	0,28508	0,001011
576	73,90	0,58336	0,001013

Mittelwert: k = **0,001012.**

0,05 – n. H_2SO_4

t	x	Log $\frac{100}{100-x}$	k
85	9,18	0,04182	0,000492
289	28,12	0,14339	0,000496

Mittelwert: k = **0,000494.**

0,075 – n. H_2SO_4

t	x	Log $\frac{100}{100-x}$	k
234	33,37	0,17633	0,000753
306	40,81	0,22775	0,000744

Mittel: k = **0,000749**.

Bei der Schwefelsäure ist die Proportionalität zwischen Konzentration und Verseifungsgeschwindigkeit am deutlichsten ausgeprägt, wie folgende Zusammenstellung zeigt:

0,1 – n. H_2SO_4: k = 0.001012
0,075 – n. H_2SO_4: k = 0,000749
0,05 – n. H_2SO_4: k = 0,000494.

Ich hatte dieses Resultat nicht erwartet; denn gerade bei der Schwefelsäure, wie übrigens auch bei andern zweibasischen Säuren, nimmt die Dissoziation und damit auch das Äquivalentleitvermögen bekanntlich mit wachsender Verdünnung stärker zu, als bei einbasischen Säuren. (Siehe Tabellen in *Kohlrausch* und *Holborn*.)

Dass aber die Konzentration der katalytisch wirksamen Wasserstoffionen nicht konstant sein kann, geht daraus hervor, dass der Dissoziationsgrad niemals in demselben Masse wächst, wie die Verdünnung. Über ein interessantes Beispiel, das diese Verhältnisse an der Borsäure in besonders einleuchtender Weise demonstriert, vergl. *F. Fichter* [1]).

6. Versuche bei 30°.

Um den Einfluss der Temperatur auf die Zerfallsgeschwindigkeit das Essigesters zu prüfen, wurden einige Versuche bei **30°** ausgeführt. Als Katalysator diente zunächst wieder 0,1 – n. Salzsäure.

0,1 – n. HCl

t	x	Log $\frac{100}{100-x}$	k
199	64,02	0,44394	0,002231
241	71,21	0,54071	0,002244
270	75,00	0,60189	0,002229*)
306	79,33	0,68466	0,002237
490	91,97	1,09528	0,002235

Mittelwert: k = **0,002237**.

[1]) J. Ch. phys. **13**, 399 (1915).

Der Wert*) ist wahrscheinlich zu klein, weil ausnahmsweise bei künstlichem Licht titriert werden musste.

Die höhere Temperatur bedingt, wie zu erwarten, eine erheblich grössere Reaktionsgeschwindigkeit, sehr zum Vorteil für meine Versuche, da nun innerhalb derselben Zeit mehr Titrationen möglich waren.

Um auch hier den Einfluss der Säurekonzentration zu bestimmen, wurde noch ein Versuch mit 0,05 – n. HCl angestellt.

0,05 – n. HCl

t	x	Log $\frac{100}{100-x}$	k
228	45,35	0,26241	0,001151
259	50,30	0,30364	0,001173
328	58,36	0.38049	0,001159
510	74,53	5,59397	0,001165
546	76,54	0,62958	0,001153

Mittel: k = **0,001160.**

Auch hier geht die Reaktionsgeschwindigkeit mit der Säurekonzentration proportional.

Der Wunsch, in gegebener Zeit erheblich mehr Versuche durchführen zu können, bewog mich, die Temperatur um weitere zehn Grade, auf 40°, zu erhöhen. Ich wählte gerade diese Temperatur, weil auch *Löwenherz* seine Untersuchungen bei 40° durchgeführt hat.

7. Versuche mit Äthylacetat bei 40°.

0,1 – n. HCl

t	x	Log $\frac{100}{100-x}$	k
40	40,51	0,22556	0,005639
62	55,16	0,34833	0,005618

Mittelwert: k = **0,005629.**

Löwenherz berechnet diese Konstante aus den Versuchen von *de Hemptinne* zu

k = 0,0057.

Meine Beobachtung bestätigt somit *Löwenherz'* Berechnung aufs Beste.

0,05 – n. HCl

t	x	Log $\frac{100}{100-x}$	k
118	51,53	0,31453	0,002665
282	82,54	0,75796	0,002688

Mittelwert: k = **0,002676.**

Auch hier bringt die Verdünnung auf das Doppelte einen Rückgang der Zerfallskonstanten auf etwa die Hälfte ihres vorigen Wertes mit sich.

0,1 n. HNO_3.

Hier möchte ich zwei Versuche getrennt anführen. Beim ersten wurde der Ester unmittelbar vor der Herstellung der Lösung frisch destilliert; die Resultate waren:

t	x	Log $\frac{100}{100-x}$	k
14	16,04	0,07593	0,005423
66	56,56	0,36211	0,005487
78	62,55	0,42655	0,005469

Mittel: k = **0,005460.**

Der zweite Versuch wurde unternommen mit Ester, der einige Tage zuvor destilliert worden war, und ergab:

t	x	Log $\frac{100}{100-x}$	k
20	22,76	0,11216	0,005608
60	53,80	0,33536	0,005589
85	66,38	0,47340	0,005569

Mittel: k = **0,005688.**

Es muss sich somit ein Gleichgewicht einstellen zwischen Ester und Wasser. Um darum vergleichbare Werte zu erhalten, wurden die zur Untersuchung verwendeten Ester stets bereits einige Tage vor ihrer Verseifung durch Destillation gereinigt.

Äthylacetat, verseift mit Salpetersäure bei 40°.

$0{,}05 - n. HNO_3$

t	x	$\text{Log}\frac{100}{100-x}$	k
44	21,85	0,10707	0,002433
180	63,87	0,44213	0,002456

Mittelwert: k = **0,002444.**

Äthylacetat, verseift mit Schwefelsäure bei 40°.

$0{,}1 - n. H_2SO_4$

t	x	$\text{Log}\frac{100}{100-x}$	k
27	18,85	0,09071	0,003360
37	24,94	0,12459	0,003367
72	43,03	0,24435	0,003394
82	47,33	0,27844	0,003396

Mittelwert: k = **0,003379.**

$0{,}05 - n. H_2SO_4$ $t = 40^0$

t	x	$\text{Log}\frac{100}{100-x}$	k
24	7,094	0,03196	0,001332
51	14,42	0,06765	0,001326
79	21,58	0,10557	0,001336

Mittelwert: k = **0,001334.**

Um auch die katalytische Wirkung schwächerer Säuren kennen zu lernen, wurde ein Versuch mit

Phosphorsäure

unternommen; die Titrationen wurden mit Natronlauge und Phenolphtaleïn ausgeführt und zwar so, dass ich die zu titrierende Menge Lösung vorher abkühlte. Bei der geringen Zersetzungsgeschwindigkeit fällt der dadurch bedingte kleine Zeitverlust zwischen der Entnahme der Substanz aus dem Kolben und der Zugabe der Natronlauge kaum ins Gewicht; denn die durch Verdunstung be-

dingten Fehler sind hier zweifellos grösser, abgesehen davon, dass die Titrationen nur mit einem relativ geringern Grad der Genauigkeit durchgeführt werden konnten, da der Umschlag von farblos in hell-rosa nicht sehr scharf ist. Trotzdem habe ich, nach mehreren zunächst unbefriedigenden Versuchen, ganz brauchbare Ergebnisse erzielt. Die folgende Tabelle gibt die Resultate einer einzigen Versuchsreihe wieder, die mit 440 cm^3 0,1 – n. Phosphorsäure und 1,6019 gr Essigester ausgeführt wurde, wobei je 40 cm^3 zur Titration kamen.

$0{,}1 - n. H_3PO_4$ $t = 40^0$

t	x	$\text{Log} \frac{100}{100 - x}$	k
207	21,63	0,10585	0,0005113
276	28,30	0,14448	0,0005235
465	45,12	0,26059	0,0005604
549	52,68	0,32496	0,0005919
764	65,71	0,46483	0,0006084
1063	77,62	0,65014	0,0006111
1137	79,32	0,68445	0,0006029

Wir bemerken ein deutliches Wachsen der Konstanten k; nun ist Phosphorsäure in wässeriger Lösung eine ziemlich schwache Säure, da ihre Dissoziation unter gewöhnlichen Verhältnissen nicht über 10 % geht (vergl. *Ostwald*. Analyt. Chemie, 5. Aufl., S. 63); dasselbe gilt von der Essigsäure. Beide werden also annähernd in gleicher Weise auf den Ester einwirken. Nun behält in unserem Falle die Phosphorsäure ihre Konzentration von Anfang bis Ende des Versuchs bei, während diejenige der Essigsäure proportional geht der Menge zersetzten Esters und bei dessen vollständiger Zerlegung eine Lösung von etwas weniger als 0,05 Normalität ergibt. (Es wurde absichtlich eine geringere Substanzmenge, nämlich nur 1,6019 gr statt der einer 0,05 – n. Lösung entsprechenden von 1,936 gr genommen.) Die Wirkung der Essigsäure tritt also erst allmählich, aber in wachsendem Masse in Erscheinung, ganz wie meine Versuche dies erkennen lassen und analog wie *Ostwald*[1]) es gefunden hat bei der Verseifung des Methylacetats.

---

[1]) J. pr. [2] **28**, 449 (1883).

Die folgende Tabelle soll den Einfluss der Temperatur auf die Verseifung mit Wasserstoffionen darstellen.

$k \cdot 10^6 =$

Temperatur ϑ	0,1 - n. HCl	0,1 – n. HNO_3	0,1 – n. H_2SO_4
25°	1492	1542	1012
30°	2237	—	—
40°	5629	5688	3379
$\frac{k\ 40}{k\ 25}$	**3,773**	**3,689**	**3,339**

Das Verhältnis der Verseifungsgeschwindigkeit zwischen den Temperaturen 40° und 25° ist also bei Salz- und Salpetersäure nahe gleich, bei Schwefelsäure dagegen etwas geringer. Für die Konzentration 0,05 – n. haben wir ganz analoge Verhältnisse; es ist nämlich

$k \cdot 10^6 =$

Temperatur ϑ	0,05 – n. HCl	0,05 – n. HNO_3	0,05 – n. H_2SO_4
25°	749	719	494
30°	1160	—	—
40°	2676	2444	1334
$\frac{k\ 40}{k\ 25}$	**3,573**	**3,399**	**2,700**

Es wächst somit die Verseifungsgeschwindigkeit bei Wasserstoffionen als Kontaktsubstanz mit steigender Temperatur für Salzsäure am stärksten und für Schwefelsäure am schwächsten.

8. Verseifungsgeschwindigkeit verschiedener Ester bei 40°.

Aus den Werten von *de Hemptinne* (bei 25°) berechnet *Lörenherz* diejenigen bei 40° unter der Annahme, dass das Verhältnis der Verseifungsgeschwindigkeiten für dieses Intervall bei allen Estern dasselbe sei [1]). Eine Bemerkung *van't Hoffs* [2]) veranlasste mich, diese Annahme auf ihre Zulässigkeit hin zu prüfen. Ich verseifte darum zunächst die Methylester der Propionsäure und Buttersäure. Hier, wie im Folgenden überall, wo nicht aus-

[1]) Z. ph. Ch. **15**, 391 (1894).

[2]) Vorl. über theoret. und phys. Chemie Bd. III, 128 (1900).

drücklich etwas anderes bemerkt ist, wurde mit 0,1 n. *Salzsäure* als Katalysator gearbeitet. Die Versuchstemperatur betrug für alle folgenden Versuche 40°.

Propionsäure-Methylester

verseift mit 0,1 n. – HCl.

t	x	Log $\frac{100}{100-x}$	k
25	29,78	0,15354	0,006142
51	51,34	0,31283	0,006134

Mittel: k = **0,006138**

Löwenherz berechnet: k = 0,0059

(für den Äthylester: k = 0,0061)

Die Übereinstimmung zwischen meiner Beobachtung und *Löwenherz'* Berechnung ist recht befriedigend. Noch etwas besser ist sie für

Buttersäure-Methylester

verseift mit 0,1 – n. HCl bei 40°.

t	x	Log $\frac{100}{100-x}$	k
42	28,36	0,14484	0,003449
68	42,00	0,23657	0,003479
198	79,32	0,68445	0,003457

Mittelwert: k = **0,003462,**

nach *Löwenherz:* k = 0,0033.

Damit scheint mir die von *Löwenherz* gemachte Annahme als durch die Beobachtung hinreichend gerechtfertigt.

Wie in der Einleitung bereits erwähnt, ist es bei der Verseifung mit Säure vor allem die den Ester bildende Carbonsäure, die den Reaktionsverlauf bestimmt. Die folgenden Versuche mit α-Chlorpropionsäure- und α-Dichlorpropionsäure-Methylester sollen zeigen, wie der Eintritt von Chlor in die Estersäure, also der Ersatz von Wasserstoff durch Halogen, die katalytische

Verseifungsgeschwindigkeit beeinflusst[1]). Die Präparate wurden der Laboratoriumssammlung entnommen; es sind Original-Präparate von *Georg W. A. Kahlbaum*, welcher Siedepunkt und Dichte dieser beiden Substanzen im Verlauf seiner klassischen Untersuchungen erstmals bestimmt hat[2]).

Die Titrationen erwiesen sich hier aber als ausserordentlich schwierig, da Baryumhydroxyd eine fast momentane Verseifung bewirkt. Ich überwand diese Schwierigkeit, indem ich zunächst 50 cm³ 0,1 - n. Ammoniak zusetzte und den Überschuss an Säure dann mit 0,05 – n. Baryumhydroxyd titrierte. Da sich trotzdem die Anfangstitrationen als wenig zuverlässig erwiesen, war ich gezwungen, die Berechnung der Resultate nach Formel 2) S. 232 zu führen. Diese vereinfacht sich noch etwas für vorliegenden Fall. Ist nämlich A die der gesamten Estermenge entsprechende Anzahl cm³ Baryumhydroxyd, ξ die der zur Zeit t zersetzten Estermenge entsprechende Zahl von cm³ Baryumhydroxyd, so wird

$$\frac{a - x_1}{a - x_2} = \frac{A - \xi_1}{A - \xi_2}$$

also

$$k = \frac{1}{t_2 - t_1} \cdot \mathrm{Log} \frac{A - \xi_1}{A - \xi_2} .$$

α-Chlorpropionsäure-Methylester

verseift mit 0,1 – n. HCl.

Der gesamten Estermenge entsprachen

A = 36,51 cm³ 0,05 – n. Baryumhydroxyd

	t	ξ = Anzahl cm³ $Ba(OH)_2$	A – ξ	$\mathrm{Log} \frac{A - \xi_1}{A - \xi_2}$
1	223	27,05	9,46	0,18420
2	307	30,32	6,19	
	$t_2 - t_1 = 84$			

$$k = \frac{1}{t_2 - t_1} \cdot \mathrm{Log} \frac{A - \xi_1}{A - \xi_2} = \mathbf{0{,}002193}$$

---

[1]) Vergl. hiezu die Arbeit von *W. A. Drushel* und *J. W. Hill:* Am. Journ. Sc. (Sill.) [4] **30**, 72 (1910).

[2]) B. **12**, 343 (1879).

Ein Parallelversuch ergab

	t	ξ	$A - \xi$	$\text{Log} \frac{A - \xi_1}{A - \xi_2}$
1	54	16,20	23,50	0,06144
2	82	19,30	20,40	
	$t_2 - t_1 = 28$			

Der ganzen Estermenge entsprachen

$A = 39{,}70\ cm^3$ 0,05 – n. Baryumhydroxyd,

$$k = \frac{1}{t_2 - t_1} \cdot \text{Log} \frac{A - \xi_1}{A - \xi_2} = \mathbf{0{,}002194}$$

Mittel: $K = \mathbf{0{,}002194}$.

Weitere Versuche waren aus Mangel an Untersuchungsmaterial unmöglich. Doch dürfte als erwiesen gelten, dass der Eintritt von einem Atom Chlor eine erhebliche Verzögerung der Verseifung bewirkt, ein Resultat, wie es *Löwenherz* auch für Monochloressigsäure, verglichen mit Essigsäure, gefunden hat.

Von dem

α-Dichlorpropionsäure-Methylester

stand mir nur eine sehr kleine Menge zur Verfügung, die nicht einmal eine Destillation erlaubte; das Resultat ist:

α-Dichlorpropionsäure-Methylester

verseift mit 0,1 – n. HCl.

$A = 36{,}16\ cm^3$ 0,05 – n. Baryumhydroxyd.

	t	ξ	$A - \xi$	$\text{Log} \frac{A - \xi_1}{A - \xi_2}$
1	69	22,96	13,20	0,57034
2	177	32,61	3,55	
	$t_2 \quad t_1 = 108$			

$K = \mathbf{0{,}005281}$.

Wenn ich nun für diesen Wert auch nicht den gleichen Grad von Genauigkeit voraussetzen kann wie für die übrigen, so scheint mir trotzdem sichergestellt zu sein, dass die Propionsäure und die α-Dichlorpropionsäure in ihren Estern etwa gleich schnell

zerfallen. Auch hier ist also die Analogie mit dem Verhalten der Essigsäure und der Dichloressigsäure vollständig.

Bisher waren nur Ester gesättigter Alkohole und Säuren untersucht worden. Um den Einfluss ungesättigter Radikale kennen zu lernen, arbeitete ich zunächst mit

Allylacetat

als dem Essigsäureester eines ungesättigten Alkohols.

Allylacetat

verseift mit 0,1 – n. HCl.

t	x	$\text{Log}\frac{100}{100-x}$	k
30	27,57	0,14008	0,004669
37	32,69	0,17192	0,004646
54	43,87	0,25080	0,004644
110	68,91	0,50738	0,004612
240	92,29	1,11295	0,004637

Mittel: k = **0,004642**,

während für Äthylacetat: K = 0,005629; die Konstante ist um etwas zurückgegangen, doch ist die Differenz gering gegenüber derjenigen, die der Eintritt einer ungesättigten Säuregruppe bewirkt, was wir an den Beispielen der Methylester von Croton- und Isocrotonsäure sehen.

Crotonsäure-Methylester (Sd. P. 128°)

verseift mit 0,1 – n. HCl.

t	x	$\text{Log}\frac{100}{100-x}$	k
82	4,07	0,01805	0,0002201
296	14,10	0,06601	0,0002230
347	16,16	0,07655	0,0002206
476	21,34	0,10425	0,0002190
908	37,32	0,20287	0,0002234

Mittel: k = **0,0002212.**

Der Zerfall erfolgt somit mehr als 25mal langsamer als bei den Estern der Essigsäure.

Ähnlich liegen die Verhältnisse beim

Isocrotonsäure-Methylester.

Da infolge einer zufälligen Funktionsstörung des Thermoregulators die Temperatur zu Beginn des Versuchs etwas über 40° gestiegen war, wurde Formel 2) S. 232 verwendet.

Isocrotonsäure-Methylester (Sd. P. 119°)

verseift mit 0,1-n. HCl.

Der ganzen Estermenge entsprechen

A = 65,32 cm³ 0,05 – n. Baryumhydroxyd.

	t	ξ = Anzahl cm³ $Ba(OH)_2$	A – ξ	Log $\frac{A-\xi_n+1}{A-\xi_n}$
1	185	40,24	25,08	0,28572
2	475	52,33	12,99	
	$t_2 - t_1 = 290$	k = **0,000985**		
2	475	52,33	12,99	0,08954
3	570	54,75	10,57	
	$t_3 - t_2 = 95$	k = **0,000947**		
	Besser ist es, wir vergleichen das grössere Intervall t_1 bis t_3, also			
1	185	40,24	25,08	0,37526
3	570	54,75	10,57	
	$t_3 - t_1 = 385$	k = **0,000975**		
1	185	40,24	25,08	0,58508
4	779	58,80	6,52	
	$t_4 - t_1 = 594$	k = **0,000985**		

Mittelwert: k = **0,000981.**

Der Wert ist etwas mehr als viermal so gross als bei der gewöhnlichen Crotonsäure, aber immer noch etwa sechsmal kleiner als bei der Essigsäure.

Da Crotonsäure und Isocrotonsäure nach neueren Auffassungen stereoisomer sind, so ist damit gezeigt, dass auch die Lagerung der Atome im Raume von Einfluss ist auf den Verlauf der vorliegenden Reaktion.

Ähnliche Resultate betreffend Crotonsäure haben *F. Fichter* und *H. Müller*[1]) bei Affinitätsmessungen an einbasischen, ungesättigten Säuren erhalten.

Um auch das Verhalten zweibasischer Carbonsäuren kennen zu lernen, verseifte ich den Malonsäure-Äthylester. Nun zerfällt allerdings Malonsäure in wässeriger Lösung beim Erwärmen, jedoch, wie *W. Wege* in seiner in unserem Institut ausgeführten Arbeit über die Geschwindigkeit der CO_2-Abspaltung aus Malonsäure neuerdings bestätigt hat, erst oberhalb 66°, sodass ich die Temperatur von 40° beibehielt.

Die Resultate dieser Versuche sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

Malonsäure-Diäthylester

verseift mit 0,1 – n. HCl bei 40°.

t	x	$\text{Log}\frac{100}{100 - x}$	k
38	9,71	0,04438	0,001168
278	52,24	0,32089	0,001154
280	52,44	0,32276	0,001153

Mittelwert: k = **0,001158.**

Während also Malonester sich glatt verseifen lässt, ist dies beim

Oxalsäure-Diäthylester

nicht der Fall. Dieser wird durch Baryumhydroxyd so rasch gespalten, dass, sobald die Lösung mit Phenolphtaleïn deutlich reagiert, jede Spur von seinem Geruch verschwunden ist. Im Einklang damit steht, dass die Menge Baryumhydroxyd von Anfang an etwa der Gesamtmenge zugesetzter Säure plus Ester entspricht. So verbrauchte ich beispielsweise zur Titration von 50 cm^3 Lösung in 0,1 n. HCl mit ca. 0,1 – n. Baryumhydroxyd *78 cm^3* von diesem, anstatt der erwarteten *42 cm^3*. Dabei scheidet sich, wie zu erwarten, Baryumoxalat als feiner, sehr adhärierender Niederschlag aus.

[1]) A. **348**, 257 (1906).

Ähnlich liegen die Verhältnisse beim

Acetessigester.

Wohl verseift sich dieser Ester glatt, allein die gebildete freie Acetessigsäure scheint schon bei 40° der Ketonspaltung zu unterliegen; denn über der Lösung konnte mit aller Deutlichkeit CO_2 durch sofortige Trübung eines Tropfens von Kalkwasser nachgewiesen werden. Eine Zunahme des Säuretiters war nicht zu konstatieren; dagegen schied sich bei den Titrationen ein feiner, irisierender Niederschlag ab. Nach vier Tagen war die Zerlegung vollständig, indem die Reaktion mit Ferrichlorid, die am Anfang auch in so verdünnter Lösung noch typisch auftrat, ausblieb.

Als letzte untersuchte Substanz möchte ich noch das

Isoamyl-Formiat

nennen. *Löwenherz* verseifte den Äthylester der Ameisensäure und fand, dass die Verseifung in einer Viertelstunde schon bis zur Hälfte fortgeschritten war. Er bestimmte daher nur die Grössenordnung der Reaktionskonstanten und fand den Wert

$$K = 0{,}11.$$

Ein erster Versuch mit Isoamyl-Formiat und 0,1 n. HCl ergab in der Tat einen äusserst raschen Zerfall. Ich verdünnte daher die Säure auf das vierfache Volumen und erhielt nun ganz gute Resultate.

Isoamyl-Formiat

verseift mit 0,025 – n. HCl.

t	x	$\text{Log}\frac{100}{100-x}$	k
3	16,82	0,07998	0,02666 *)
5	24,07	0,11959	0,02400 *)
8	38,26	0,20943	0,02618
11	48,19	0,28559	0,02596
20	69,70	0,51856	0,02593

Mittel: k = **0,02602**.

Für den Mittelwert wurden nur die drei letzten, weil sichersten Werte benützt. Denn bei so raschem Zerfall, wie er hier vorliegt, müssen natürlich die ersten Titrationen, schon des kleinen Zeitintervalles wegen, eine gewisse Unsicherheit in sich schliessen.

Dass trotzdem so gute Resultate zu erzielen waren, ist der Anwendung sehr verdünnter Baryumhydroxyd-Lösung vom Titer T = 0,035358 zu verdanken.

Rechnen wir, unter der Annahme, dass k der Säurekonzentration proportional sei, obigen Wert um auf unsere Einheitskonzentration von 0,1 – n., so ergibt sich

$$k = \mathbf{0{,}10408},$$

während *Löwenherz* k = 0,11 angibt mit der Bemerkung, dass nur die Grössenordnung dieser Konstanten bestimmt werden konnte.

9. Zusammenstellung der Resultate.

1. Die katalytische Wirkung verschiedener Säuren auf die Verseifungsgeschwindigkeit des Äthylacetats wurde bestimmt bei den festen Temperaturen 25°, 30° und 40°.

2. Es wurde gezeigt, dass das Verhältnis der Verseifungsgeschwindigkeiten durch H-Ionen für das Intervall 25° bis 40° bei allen untersuchten Estern dasselbe ist.

3. Es wurde der Einfluss der Säurekonzentration auf die Reaktionsgeschwindigkeit untersucht und messend verfolgt.

4. Es wurde die Reaktionsgeschwindigkeit verschiedener Ester bei Verseifung mit 0,1 - n. Salzsäure und bei der Temperatur 40° bestimmt.

5. Es wurde nachgewiesen, dass die freie Acetessigsäure schon bei 40° quantitativ zerfällt unter Abspaltung von Kohlendioxyd.

6. Die katalytische Wirkung der untersuchten Säuren wächst mit steigender Temperatur rasch an. Die Zunahme ist am grössten bei der Salzsäure, etwas geringer bei der Salpetersäure und am kleinsten bei der Schwefelsäure.

7. Bei gegebener Konzentration und Temperatur aber verläuft die Reaktion am raschesten unter dem Einfluss von Salpetersäure, etwas langsamer bei Gegenwart von Salzsäure und am langsamsten wirkt Schwefelsäure.

8. Der Einfluss der Substitution von Chlor an Stelle von Wasserstoff im Kern der Säure des Esters ergab für das untersuchte Beispiel der α-Chlorpropionsäure eine Erniedrigung der Verseifungsgeschwindigkeit auf etwa $^1/_3$ des ursprünglichen Wertes.

Die Einführung eines zweiten Chloratomes erhöht dagegen die Geschwindigkeit wieder auf etwa $^5/_6$ des ursprünglichen Wertes.

9. Die Einführung einer ungesättigten Gruppe in den Alkohol des Esters hat keinen merkbaren Einfluss auf die Verseifungsgeschwindigkeit.

10. Eine ungesättigte Gruppe in der Säure des Esters verzögert dagegen den Reaktionsverlauf in sehr beträchtlichem Masse.

11. Die gemessenen Geschwindigkeitskonstanten finden sich zusammengestellt in der nachfolgenden Tabelle.

Temperatur: 40°.

Substanz:	$k \cdot 10^6$
Essigsäure-Aethylester	5 629
Essigsäure-Allylester	4 642
Propionsäure-Methylester . . .	6 138
α-Chlorpropionsäure-Methylester .	2 194
α-Dichlorpropionsäure-Methylester .	5 281
Buttersäure-Methylester . . .	3 462
Crotonsäure-Methylester . . .	221
Isocrotonsäure-Methylester . .	985
Malonsäure-Diäthylester . . .	1 158
Ameisensäure-Isoamylester . .	10 408

Vorliegende Untersuchungen wurden ausgeführt in der Physikalisch-chemischen Anstalt der Universität Basel während des Wintersemesters 1917/18 und des Sommersemesters 1918. Es sei mir an dieser Stelle gestattet, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. *A. L. Bernoulli*, wärmstens zu danken für das Interesse, das er meiner Arbeit stets entgegenbrachte, sowie für seine vielen guten Ratschläge, durch welche meine Versuche gar manche Förderung erfuhren. Ganz besonders aber bin ich ihm zu Dank verpflichtet für die gütige Überlassung mehrerer Originalpräparate *Georg W. A. Kahlbaums* aus der Sammlung der Physikalisch-chemischen Anstalt.

Ebenso danke ich der Firma A. G. vorm. *B. Siegfried* in Zofingen für die freundliche Überlassung einer grössern Menge von Essigester.

Vita.

Am 4. Mai 1892 wurde ich, Alois Friedrich Bürki, in Thun geboren als Sohn des Malermeisters Friedrich Bürki von Beatenberg (Bern) und dessen Gattin Emma geb. Grölin.

In Basel besuchte ich die Primar- und Realschule, an welch letztgenannter Anstalt ich im Herbst 1911 das Reifezeugnis erwarb.

Vom Wintersemester 1911/12 an studierte ich Chemie an der Universität Basel. Im März 1914 bestand ich die Prüfung für Kandidaten des Lehramts und amtete dann zu verschiedenen Malen als Vikar an der hiesigen obern Realschule.

Im Sommer 1916 durfte ich Vorlesungsassistent von Herrn Prof. Dr. Rupe sein, und auf Neujahr 1917 wurde ich zum Unterrichtsassistenten an der Physikalisch-chemischen Anstalt ernannt. Um diese Zeit begann ich unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. A. L. Bernoulli mit der Ausarbeitung meiner Dissertation. Es ist mir eine angenehme Pflicht, meinem hochgeschätzten Lehrer aufrichtig zu danken für die Güte und Freundlichkeit, die er mir in Rat und Tat stets bewiesen hat.

Während meiner Studienzeit besuchte ich die Vorlesungen und Praktika der Herren A. L. Bernoulli, Eugen Bernoulli, L. Bieberbach, Fr. Fichter, R. Flatt, R. Fueter, A. Hagenbach, F. Heman, K. Joël, A. Riggenbach, H. Rupe, O. Spiess, H. Veillon und H. Zickendraht.

Allen diesen Herren möchte ich bestens danken für die freundlichen Ratschläge, die ich von ihnen erhalten habe.